

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/7085



REC'D	29 DEC 1999
WIPO	PCT

EPO - DG 1

13. 12. 1999 *#7*

(51)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Bescheinigung**

Die Ticona GmbH in Kelsterbach/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung eines Polymers"

am 25. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 F 4/642 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 27. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nietledt

Aktenzeichen: 198 43 858.3

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

- 5 ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers.

Bei der Verarbeitung wird Polyethylen meist aufgeschmolzen und zu einem kompakten Formkörper geformt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist hierbei stets die Verwendung eines möglichst kompakten Polymers wünschenswert. Deutlich wird dieses Ziel insbesondere bei der Herstellung und Verwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen. Dies wird im Stand der Technik in JP-A-07041514, JP-A-06179720, EP-A-574153, JP-A-05070519 beschrieben.

Füllstoffe werden überwiegend in der Schmelze des Polymeren homogen verteilt. Ist dies aus verarbeitungstechnischer Sicht unmöglich, so bietet sich die Verwendung von Polymer mit irregulärer Struktur an. Als physikalisch leicht zugängliches Maß für die Korn- und Pulvermorphologie kann dabei die Schüttdichte des Polymeren herangezogen werden. So wird in JP-A-59120423 die Verwendung von mit Graphit gefülltem UHMW-PE beschrieben. Vorteilhaft ist hier die Verwendung von UHMW-PE mit einer Schüttdichte von weniger als 0.25 g/ccm.

20 Bekannt ist zudem die Verarbeitung von UHMW-PE unter geringem Druck zu porösen Halb- und Fertigzeugen. Für die Anwendung von Filterelementen ist ein geringer Druckverlust erforderlich. Auch hier ist eine irreguläre Struktur des Sinterwerkstoffs UHMW-PE sehr hilfreich; vgl. JP-A-09003236, JP-A-09001633.

Bei der Herstellung von Filterelementen treten beide Anforderungen gepaart auf. Aus EP-A-0 554 223 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Filtereinheit bekannt. Die 25 Morphologie und niedrige Schüttdichte des Binders und der Aktivkohle sind aufeinander abgestimmt. Durch die hohe Viskosität des Binders ist eine geringere Festigkeit der erhaltenen Filtereinheit gegeben.

Aus EP-A-0 792 673 ist ein Binder zur Herstellung von Filtern nach der Extrusionstechnik bekannt. Der Binder hat eine sehr hohe Fließfähigkeit und weist eine inhomogene Verteilung auf. Die inhomogene Verteilung im Gemisch führt zu einem brüchigen Produkt. Daneben kommt es zur der Oberfläche der Aktivkohle durch den Binder. Die Folge ist eine Abnahme der Filterkapazität.

Neben der Molmasse und der Morphologie ist zudem die Korngröße des Polymeren auf den Füllstoff abzustimmen, um eine homogene Mischung zu ermöglichen und Entmischungen während der Verarbeitung der pulverförmigen Mischungen zu vermindern.

- 10 Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyethylen erlauben nur in sehr engen Grenzen eine Beeinflussung der äußeren Gestalt der Polymerpartikel. Üblicherweise wird die mittlere Katalysatorkorngröße bei der Herstellung desselben festgelegt. Bekanntlich kann die Katalysatorkorngröße durch Scherung bei und nach der Herstellung des festen Katalysatorkorns durch chemische Reaktion der
- 15 Einzelkomponenten gezielt beeinflußt werden. Üblicherweise sinkt die Korngröße bei höherer Scherung. Bei technisch bedingt gegebener Umfangsgeschwindigkeit des Rührers kann die Scherung durch Variation der Lösungsmittelviskosität gesteuert werden. Ist zudem das Lösungsmittel gegeben, so kann dessen Viskosität durch die Temperatur beeinflußt werden. Bei abnehmender Temperatur nimmt die Scherung aufgrund der höheren Viskosität des Lösungsmittels in der Regel zu. Es resultieren
- 20 Katalysatoren mit geringer Korngröße. So wird der in EP-A-0645403 beschriebene Katalysator bei einer niedrigen Temperatur hergestellt, um einen feinkörnigen Katalysator zu erhalten. Auch die Verwendung höhervikoser Lösemittel bei der Katalysatorherstellung führt zu einem analogen Resultat.
- 25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur bereitzustellen.

Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei die Monomeren in

30 Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen

Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ein Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen Molmasse von $2,5 - 4,1 \times 10^5$ g/mol (nach Margolies

- 5 $M=5,37 \times 10^4$ [IV]^{1,49}), einer Schüttdichte von weniger als 0,3g/ccm, insbesondere 0,15 g/ccm bis 0,26 g/ccm sowie einer mittleren Korngröße von 60 bis 200 μ m und einer Molmassenverteilung Mw/Mn von 3 - 10 erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es bevorzugt pulverförmiges Polyethylen mit variablen einstellbaren Korngrößen herzustellen. Die Molmasse des Polymeren sollte so eingestellt werden, daß ein Material mit meßbarer Fließfähigkeit erhalten wird. Gleichzeitig wird durch eine enge Molmassenverteilungsbreite sichergestellt, daß bei der Filterherstellung die Poren der Aktivkohle beim Sintern nicht verschmiert. Durch eine ausreichende Rieselfähigkeit soll ferner ein gutes Trocknungs- sowie Förderverhalten sichergestellt sein.

15. Zudem wird eine Variation der Polymermorphologie möglich. Dies kann durch die gewählte Polymerisationstemperatur aber auch durch den Ethylenpartialdruck erfolgen. Sowohl eine höhere Temperatur, als auch ein höherer Ethylenpartialdruck bei der Polymerisation bewirken einen Anstieg der Schüttdichte.

Die erfindungsgemäße Titankomponente wird in einer Eintopfreaktion erhalten. Die verdünnte Ti(IV)-Verbindung wird mit der verdünnten Aluminiumverbindung bei - 40 °C bis 100°C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt.

- Erfindungsgemäß wird die Korngröße des Katalysators durch die Formiertemperatur des Katalysators determiniert. Hierdurch kann die Korngröße des Polymeren beeinflußt werden, die auf Basis des auf das Multigrainverhalten zurückgehende Replikationsverhaltens mit der Korngröße des Katalysatorfeststoffs korreliert.

Die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung erfolgt in einem reinen gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter

Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von - 40 °C bis 100 °C, vorzugsweise - 20 °C und 50 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 30 °C. Die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen betragen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l, insbesondere 0,2 mol bis 5 mol Ti(IV)-Verbindung und 0,02 mol bis 0,2 mol Al-Verbindung.

Zur Umsetzung der Komponenten wird die Ti(IV)-Komponente zu der Al-Komponente gegeben. Die Dosierzeit beträgt 0,1 min bis 60 min, vorzugsweise 1 min bis 30 min. In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Umsetzung nach 1 min bis 600 min beendet. Cerimetrisch beträgt die Ti(III)-Ausbeute mindestens 95%.

10 Die Polymerisation wird in Suspension in einer oder mehreren Stufen, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Die Poylmerisationstemperatur beträgt 30 °C bis 130 °C, vorzugsweise 50 °C bis 90 °C. Entsprechend den Anforderungen an die Schüttdichte des Polymeren wird der Ethylenpartialdruck eingestellt. Er beträgt weniger als 4 Mpa, bevorzugt 0,02 Mpa bis 2 Mpa, besonders bevorzugt 0,04 Mpa
15 bis 1 Mpa. Wie bei Ziegler-Natta Polymerisationen üblich, wird als Kokatalysator eine Aluminiumorganische Verbindung verwendet. Die Aluminiumkomponente wird dem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1 zugefügt. Das bevorzugte Verhältnis Al:Ti beträgt von 2 : 1 bis 20 : 1.

Das Reaktionsmedium für die Polymerisation ist wie bei Ziegler-Natta-Polymerisationen üblich ein inertes Lösungsmittel, wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Nonan, Decan sowie deren höhere Homologen und Isomere als reine Substanz oder deren Mischungen. Das Lösungsmittel wird vor Verwendung von Katalysator-Giften, wie Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Schwefelverbindingen befreit.

25 Die Molmassen der Polymerivate lassen sich in bekannter Weise durch die Zufuhr entsprechender Komponenten einstellen. Bevorzugt ist die Verwendung von Wasserstoff. Das Verhältnis von Ethylenpartialdruck zu Wasserstoffpartialdruck beträgt von 0,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 8 : 1.

Durch Zusatz von 1-Olefinen können wie bekannt neben Ethylenhomopolymeren auch entsprechende Copolymeren erhalten werden.

Das Polymer wird unter Inertgas vom Suspensionsmittel abgetrennt und im Wirbelbett getrocknet. Bei Verwendung hochsiedender Kohlenwasserstoffe wird das Reaktionsprodukt zuvor einer Wasserdampfbehandlung unterzogen.

Das Suspensionsmittel wird direkt in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt.

Dem Polymer können Additive zur Stabilisierung, wie die üblichen Salze langkettiger Fettsäuren, wie Calcium-, Zink- oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Zur Beschreibung der Polymerivate werden die nachstehenden Werte angegeben:

mittlerer Kordurchmesser (d50): bestimmt durch Laserbeugung mit dem Korngrößenanalysator Helos-Rhodos Meß und Auswertesystem der Fa. Sympatec GmbH, optische Konzentration 4-7%,

Schüttdichte (SD): bestimmt nach DIN 53 466,

Schmelzindex (MFR): Der Schmelzindex 190/15 wurde nach ISO 1133 bestimmt. Als Stabilisator wurden 0,2% Ionol zugestzt,

Viskositätszahl (VN): Die Bestimmung erfolgte nach ISO 1628-3 in Dekalin bei einer Konzentration von 0,1 g/dl. Zur Berechnung der Molmasse wird hieraus die Grenzviskosität (IV) nach der Martin-Gleichung berechnet,

B-Wert: Dieser Wert gibt als dimensionslose Größe Aufschluß über die Korngröße des Katalysators. Auf Basis des Replikationseffektes gilt folgender Zusammenhang:
 $\log(\text{Katalysatorausbeute}) = 3 \times \log(d50) - B$. Je kleiner der B-Wert desto feinkörniger ist der mittlere Kordurchmesser des Katalysators.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Katalysatorherstellung

In einem 600 l-Behälter wurden unter Schutzgasüberlagerung 13 mol Isoprenylaluminium (IPRA) und 252 l Exxsol vorgelegt. Bei einer Anfangs-Temperatur von 8 °C – 13 °C wurde eine Lösung von Titantetrachlorid in Exxsol® D30 (Konzentration 3000 mmol/l) unter Rühren zudosiert, so daß sich in der Reaktionsmischung ein Verhältnis Ti : IPRA von 1 : 0,78 einstellte. Die Dosierzeit betrug 120 sec - 140 sec. Die Reaktion verlief exotherm und spontan. Die Temperatur stieg innerhalb von einer 4 min rasch um 5 °C an. Zur Nachreaktion wurde unter Kühlung 2 Stunden gerührt. Nach 15 Stunden wurde die obere Phase abdekantiert. Der Feststoff wurde mit 200 l Exxsol® D30 und 0,7 mol IPRA versetzt und zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einer kontinuierlich betriebenen Anlage einstufig unter Rückführung des Suspensionsmediums durchgeführt. Als Suspensionsmittel diente eine Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von 140 °C – 170 °C (Exxsol® D30), die zuvor über Molekularsiebe und Aluminiumoxid gereinigt wurden. Die Polymerisation wurde in einem 40 l Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C – 82 °C und einem Ethylenpartialdruck von 0.16 Mpa bis 0.27 Mpa durchgeführt.

Erfahrungsgemäß steigt bei einem Scale-up die Polymerschüttichte um ca. 0.02 bis 0.05 g/l an.

Die Beispiele 5 und 6 wurden wie die Beispiel 1 bis 4 durchgeführt. Bei den Beispielen 5 und 6 wurde der Katalysatoreinsatz von 0.95 mMolTi/kgPE auf die Hälfte abgesenkt. Um die geforderten Produkteigenschaften einhalten zu können, wurde sowohl die Reaktionstemperatur, als auch der Ethylenpartialdruck gegenüber den Beispielen 1 bis 4 erhöht.

Die Parameter und Meßergebnisse sind in der nachstehend aufgeführten Tabelle dargestellt.

Tabelle

Formier- temp. des Katalysators	Poly- temp.	p(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ / H ₂	MFR 190/15	SD	d(50)	B-Wert	Beispiel
---------------------------------------	----------------	-----------------------------------	---	---------------	----	-------	--------	----------

5

[°C]	[°C]	[bar]		[g/10min]	[g/l]	[μm]			
9	70	2.20		2.04	1.6	163	97	3.52	1
10	70	1,65		1.92	1.9	161	145	3.47	2
10	11	1,65		2.04	1.6	171	97	2.94	3
12	70	1.68		2.23	1.8	187	84	2.80	4
10	82	2.7	n.b.	1.4	190	172	3.41	5	
13	80	2.4	n.b.	1.4	230	85	2.42	6	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit

Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,

Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10,

Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und

Korngröße 60 µm bis 200 µm, wobei die

Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

2. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 mit

Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 5 g/10 min,

Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,

Schüttdichte von 0,13 g/cc bis 0,3 g/cc und

Korngröße 80 µm bis 180 µm.

3. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 oder 2 mit

Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min,

Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,

Schüttdichte von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und

Korngröße 80 µm bis 160 µm.

4. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 30 °C bis 130 °C und einem Druck von 0,05 Mpa bis 4 Mpa durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 °C bis 90 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei eine Ti(IV)-Verbindung mit einer Aluminiumverbindung bei - 40 °C bis 100°C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 6, wobei die Aluminiumkomponente wird einem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt von 2 : 1 bis 20 : 1 zugefügt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung in einem gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von - 40 °C bis 100 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l betragen.
10. 10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, wobei zur Umsetzung der Komponenten die Ti(IV)-Komponente zu der Al-Komponente bei einer Dosierzeit von 0,1 min bis 60 min zugegeben wird.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators
~~ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers. Die Erfindung~~

5 betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder

Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit

Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,

Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10,

Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und

Korngröße 60 µm bis 200 µm, wobei die Monomeren in

Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen

Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und eines Molmassenreglers

polymerisiert wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)